

Accession Nbr :

1978-17710A [10]

Title :

Modified polyolefin adhesive mixt. - comprising unsaturated ester copolymer and high density polyethylene grafted with unsaturated, fused ring contg. carboxylic anhydride

Derwent Classes :

A17 A81 G03 P73

Patent Assignee :

(AMCA) CHEMPLEX CO


Nbr of Patents :


10


Nbr of Countries :


7


Patent Number :


 BE-860203 A 19780215 DW1978-10 *


 US4087588 A 19780502 DW1978-25


 NL7801911 A 19780829 DW1978-37


 DE2744528 A 19781221 DW1979-01


 JP54007454 A 19790120 DW1979-09

 FR2395290 A 19790223 DW1979-13

 JP80019259 B 19800524 DW1980-25

 CA1083292 A 19800805 DW1980-34

 DE2744528 B 19801106 DW1980-46

 NL-173278 B 19830801 DW1983-33

Priority Details :

1977US-0808080 19770620; 1975US-0616035 19750922

IPC s :

B32B-027/28 C08L-023/08 C08L-033/04 C08L-051/00 C09J-003/14

Abstract :

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BE-860203 A

A modified polyolefin mixt. comprises (A) 0.1-95 wt. pts. of a graft copolymer of (a) 70-99.999 wt. % of a high density polyethylene backbone grafted with (b) 30-0.001 wt. % of a cpd. (I) contg. an unsatd. acyclic, carbocyclic, heterocyclic or polycyclic group fused to ≥ 1 ring contg. a carboxylic acid anhydride group; and (B) 99.9-5 wt. pts. of a copolymer of ethylene with ≥ 1 ethylenically unsatd. esters.

When used for adhering non-modified polyethylene to a different substrate (e.g. polar polymers, metals, glass, wood, etc.) there is no need for additional layers of adhesive or the use of costly polar ethylene copolymers, to achieve the required bond strength. The resulting bond is not sensitive to moisture.

Suitable cpds. (I) are tetrahydrophthalic anhydride and (x-methyl)bicyclo(2.2.1)hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride.

Manual Codes :

CPI: A04-F05 A04-G01E A07-A02C A08-M01B A12-A05B G02-A02D3

Update Basic :

1978-10

Update Equivalents :

1978-25; 1978-37; 1979-01; 1979-09; 1979-13; 1980-25; 1980-34; 1980-46;
1983-33

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 51/06

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 L 33/04

B 32 B 27/28

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 44 528 A 1

①

Offenlegungsschrift 27 44 528

②

Aktenzeichen:

P 27 44 528.9-43

③

Anmeldetag:

4. 10. 77

④

Offenlegungstag:

21. 12. 78

⑥

Unionspriorität:

⑦ ⑧ ⑨

20. 6. 77 V.St.v.Amerika 808080

⑥

Bezeichnung:

Modifizierte Polyolefingemische mit verbesserter Klebfähigkeit an verschiedenen Substraten und die damit erhaltenen Verbundmaterialien

⑦

Anmelder:

Chemplex Co., Rolling Meadows, Ill. (V.St.A.)

⑧

Vertreter:

Mitscherlich, H., Dipl.-Ing.; Gunschmann, K., Dipl.-Ing.;
Körber, W., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmidt-Evers, J., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑨

Erfinder:

Shida, Mitsuzo, Barrington; Machonis jun., John, Schaumberg;
Schukler, Seymour; Zeitlin, Robert Jay; Palatine, Ill. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 44 528 A 1

Dipl.-Ing. H. MITSCHERLICH
Dipl.-Ing. K. GUNSCHMANN
Dr. rer. nat. W. KÖRBER
Dipl.-Ing. J. SCHMIDT-EVERS
PATENTANWÄLTE

D-8000 MÜNCHEN 22
Steinsdorfstraße 10
☎ (089) 29 66 84

2744528

4. Oktober 1977

Chemplex Company
3100 Golf Road
Rolling Meadows
Illinois, V.St.A.

Patentansprüche

1. Modifizierte Polyolefingemische mit verbesserter Klebfähigkeit an verschiedenen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen bestehen aus

- (A) etwa 0,1 bis 95 Gewichtsteilen eines Pfropf-Mischpolymerisats aus etwa 70 bis 99,999 Gew.% eines Polyäthylen-Rückgrats hoher Dichte, das mit etwa 30 bis 0,001 Gew.% wenigstens einer Verbindung gepfropft worden ist, die wenigstens einen ungesättigten acyclischen, carbocyclischen, heterocyclischen oder polycyclischen Molekülbestandteil aufweist, der an mindestens einen carbonsäureanhydrid-haltigen Ring annelliert ist, in Mischung mit
- (B) etwa 99,9 bis 5 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisates aus Äthylen und einem äthylenisch-ungesättigten Ester oder einem Gemisch derselben.

2. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner ein Olefin-Homopolymerisat oder -mischpolymerisat enthält.

3. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) aus Äthylen-Vinylester-Mischpolymerisaten besteht.

809851/0552

4. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) aus Äthylen-Acrylat-Mischpolymerisaten besteht.
5. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Komponente (A) ein Polyäthylen hoher Dichte enthält, dessen Dichte etwa 0,930 bis 0,970 beträgt.
6. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Komponente (A) ein Mischpolymerisat hoher Dichte aus wenigstens 60 Gew.% Äthylen und bis zu 40 Gew.% eines alpha-Olefins mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.
7. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Komponente (A) ein Gemisch von Äthylenpolymeren hoher Dichte und Äthylen-alpha-Olefin-Mischpolymerisaten enthält.
8. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Pfropf-Mischpolymerisat der Komponente (A) aus einem Polyäthylen hoher Dichte und 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbon-säureanhydrid besteht.
9. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Komponente (A) sich aus einem Polyäthylenpolymeren hoher Dichte und wenigstens einem Monomeren, das seinerseits aus Tetrahydrophtalsäureanhydrid besteht, zusammensetzt.
10. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Carbonsäureanhydrid der Komponente (A) im wesentlichen aus α -Methyl-bicyclo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarbon-säureanhydrid besteht.
11. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) im wesentlichen aus einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat besteht.

2744528

12. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat mit etwa 0,1 bis 18 Gew.% Vinylacetat enthält.
13. Gemisch gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Gemisch ferner ein Polyäthylenpolymeres als zusätzlichen Bestandteil der Komponente (B) enthält.
14. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Äthylen-Methylacrylat-Mischpolymerisat aufweist.
15. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Äthylen-Methylmethacrylat-Mischpolymerisat aufweist.
16. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymerisat aufweist.
17. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Äthylen-Methacrylat-Mischpolymerisat aufweist.
18. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte Verbindung der Komponente (A) in einer Menge von etwa 0,001 bis 5 Gew.% und das genannte Polyäthylen-Rückgrat hoher Dichte der Komponente (A) in einer Menge von etwa 99,999 bis 95 Gew.% vorhanden sind.
19. **Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der besagte Molekülbestandteil aus einem solchen carbocyclischer Natur besteht.**
20. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das

009851/0552

genannte Anhydrid der Komponente (A) bis zu etwa 35 Kohlenstoffatome enthält.

21. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Pfropf-Mischpolymerisat ein oder mehrere der genannten Anhydride enthält.

22. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Komponente (B) mit der Maßgabe ausgewählt wird, daß sie der Gleichung

$$\log \frac{\eta_A}{\eta_B} < 2$$

genügt, wobei

A die Scherviskosität des Pfropfmischpolymerisats und
B die Scherviskosität der genannten Komponente (B)

ist.

23. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Carbonsäureanhydrid der Komponente (A) im wesentlichen aus 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid besteht.

24. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Carbonsäureanhydrid der Komponente (A) im wesentlichen aus Bicyclo(2.2.2)oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid besteht.

25. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Carbonsäureanhydrid der Komponente (A) im wesentlichen aus Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid besteht.

26. Verbundmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es aus
(A) einem festen Substrat und einem damit verklebten
(B) modifizierten Polyolefingemisch, wie es in Anspruch 1 beansprucht wird,
besteht.

27. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Substrat aus polaren Polymerisaten, festen Metallen, Glas, Papier, Holz oder Cellophan besteht.
28. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Substrat aus Nylon besteht.
29. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Substrat aus Aluminium besteht.
30. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 2 beansprucht wird, besteht.
31. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 3 beansprucht wird, besteht.
32. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 4 beansprucht wird, besteht.
33. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 5 beansprucht wird, besteht.
34. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 6 beansprucht wird, besteht.
35. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 7 beansprucht wird, besteht.

36. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 8 beansprucht wird, besteht.
37. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 9 beansprucht wird, besteht.
38. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 10 beansprucht wird, besteht.
39. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 11 beansprucht wird, besteht.
40. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 12 beansprucht wird, besteht.
41. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 13 beansprucht wird, besteht.
42. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 14 beansprucht wird, besteht.
43. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 15 beansprucht wird, besteht.
44. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 16 beansprucht wird, besteht.

45. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 17 beansprucht wird, besteht.
46. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 18 beansprucht wird, besteht.
47. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 19 beansprucht wird, besteht.
48. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 20 beansprucht wird, besteht,
49. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 21 beansprucht wird, besteht.
50. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 22 beansprucht wird, besteht.
51. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 23 beansprucht wird, besteht.
52. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 24 beansprucht wird, besteht.
53. Verbundmaterial gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Gemisch aus einem Gemisch, wie es in Anspruch 25 beansprucht wird, besteht.

Dipl.-Ing. H. MITSCHERLICH
Dipl.-Ing. K. GUNSCHMANN
Dr. rer. nat. W. KÖRBER
Dipl.-Ing. J. SCHMIDT-EVERS
PATENTANWÄLTE

D-3000 MÜNCHEN 22
Steinsdorfstraße 10
☎ (089) * 29 66 84

2744528

Chemplex Company
3100 Golf Road
Rolling Meadows
Illinois, V.St.A.

Modifizierte Polyolefingemische mit verbesserter
Klebfähigkeit an verschiedenen Substraten und die
damit erhaltenen Verbundmaterialien

In der schwebenden Patentanmeldung der Anmelderin, die am gleichen Tage wie die vorliegende Anmeldung beim Deutschen Patentamt eingereicht wurde und der am 20. Juni 1977 beim US-Patentamt eingereichten Anmeldung Serial No. 808 079 entspricht, ist ein einzigartiger synergistischer Effekt beschrieben worden, der auftritt, wenn man verschiedenartige Substrate mit einem modifizierten Polyolefingemisch verklebt, das - in breitestem Sinne - besteht aus einem Polyäthylen oder Äthylen-Mischpolymerisat hoher Dichte, auf das wenigstens eine Verbindung aufgepfropft ist, die wenigstens einen ungesättigten, acyclischen, carbocyclischen, heterocyclischen oder polycyclischen Molekülbestandteil aufweist, der an mindestens einen carbonsäureanhydridgruppen-haltigen Ring annelliert ist, einerseits und einem Polyolefinharz andererseits.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun eine weitere Verbesserung des vorerwähnten Gegenstandes insofern, als gefunden

809851/0552

wurde, daß man Gemische mit noch stärkerem Klebvermögen erhalten kann, wenn man als Mischharze Äthylen-Ester-Mischpolymerisate verwendet. Diese Verbesserung wird erzielt, ohne daß man eine Einbuße an den erwünschten Eigenschaften der Äthylen-Ester-Mischpolymerisate, wie der breite Bereich der Heißversiegelbarkeit, die Schlagzähigkeit usw., in Kauf nehmen muß. Hierbei gibt es bezüglich der Verstärkung des Klebvermögens einen optimalen Bereich des Mengenanteils des äthylenisch-ungesättigten Esters im Mischpolymerisat. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird also die Möglichkeit eröffnet, durch Verwendung von Gemischen aus Mischpolymerisaten des Äthylens und äthylenisch-ungesättigten Estern mit Pfropf-Mischpolymerisaten eines Polyäthylens hoher Dichte und der Mischpolymerisate desselben eine stark verbesserte Verklebung mit Substraten, wie polaren Polymeren, Metallen, Papier, Glas, Holz etc. zu erzielen. Diese Harze können in jeder beliebigen Weise technisch angewendet werden, und zu den typischen Anwendungsprozessen gehören das Laminieren, die Beschichtung durch Extrudieren, das Co-Extrudieren, das Pulverbeschichten, Blasverformen und anderes mehr.

Es ist ansich bekannt , daß Lamine des Polyäthylens mit ungleichartigen Substraten viele erwünschte Eigenschaften aufweisen. Es ist jedoch häufig schwierig, Polyäthylene mit ungleichartigen Substraten zu verkleben, und zwar wegen der Unterschiede in den physikalischen und chemischen Strukturen. Um diese Verklebungsschwierigkeiten zu überwinden, ist bereits früher vorgeschlagen worden, entweder eine Klebmittelschicht **zwischen Polyolefin und Substrat** zu verwenden oder ein weit kostspieligeres, hochpolares Mischpolymerisat des Äthylens, z.B. ein Ionomerenharz, anstelle des konventionellen Polyäthylens zu benutzen. Diese letztgenannte Möglichkeit bringt jedoch nicht den gewünschten vollen Erfolg, da trotz des Umstandes, daß das Ionomerenharz ein gutes Haftvermögen aufweist, die gebildete Klebbindung durch Einwirkung von Feuchtigkeit und

von Lösungsmitteln leicht geschwächt wird.

Eine weitere Methode zur Verbesserung der Klebfestigkeit eines Polyolefins an ein^{em} Substrat besteht darin, polare, funktionelle Gruppen auf die Polyolefin-Rückgratkette aufzupfropfen. Die am häufigsten angewendete Kombination ist das mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polypropylen. Das Aufpfropfen von Maleinsäureanhydrid auf ein Polyäthylen-Rückgrat führt jedoch bei einer Anwendung, wie sie in dieser Erfindungsbeschreibung veranschaulicht wird, nicht zu einer Klebkraft, wie sie die erfindungsgemäßen Produkte besitzen.

Die Gemische aus dem Pfropf-Mischpolymerisat und den Äthylen-Mischpolymerisaten, die nach der Lehre der vorliegenden Erfindung aufgebaut sind, weisen beträchtliche technische Fortschritte gegenüber bekannten Systemen auf, soweit sie den Erfindern der vorliegenden Erfindung bekanntgeworden sind, und zu diesen Fortschritten gehören: der Fortfall der Notwendigkeit, zusätzliche Klebmittelschichten verwenden zu müssen, wenn man nicht-modifizierte Polyäthylene mit ungleichartigen Substraten verkleben will; wirtschaftliche Vorteile wegen des Fortfalls der Notwendigkeit, kostspielige, hochpolare Mischpolymerisate des Äthylens verwenden zu müssen; eine ausgezeichnete Klebefestigkeit; eine Unempfindlichkeit der Klebbindung zwischen den erfindungsgemäßen Gemischen und den verschiedenen Substraten gegenüber Feuchtigkeit und chemischen Stoffen.

Durch Aufpfropfen von geeigneten ungesättigten Ring-Carbonsäureanhydriden mit annelliertem Ringsystem auf Polyäthylene hoher Dichte und Äthylen-Mischpolymerisate und Vermischen der entstandenen Pfropf-Mischpolymerisate mit einem Äthylen-Ester-Mischpolymerisat sind Verbundmaterialien mit einer ausgezeichneten Klebfestigkeit an zahlreichen Substraten, wie polaren Polymeren, Metallen, Glas, Papier, Holz und dergleichen, erhal-

ten worden. Darüberhinaus wird die gebildete Klebverbindung durch Feuchtigkeit oder chemische Stoffe nicht leicht beeinträchtigt. Überraschenderweise ist die Klebfestigkeit der Gemische in einer synergistischen Weise besser als diejenige einer jeden Komponente, wenn diese für sich allein getestet wird. Dies gilt trotz des Umstandes, daß die Konzentration des Ring-Carbonsäureanhydrids mit annelliertem Ringsystem in den Gemischen durch die Verdünnung mit der nicht-gepfropften Harzkomponente herabgesetzt wird.

Werden Äthylen-Ester-Mischpolymerisate als Mischharze verwendet, dann zeigen sie eine drastisch erhöhte Klebfestigkeit im Vergleich zu anderen Harzen. Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate sind als Mischharze sehr wirksam. Auch hierbei gibt es einen bevorzugten Bereich bezüglich des Estergruppengehalts der Mischharze, wenn man ein maximales Klebvermögen erreichen will.

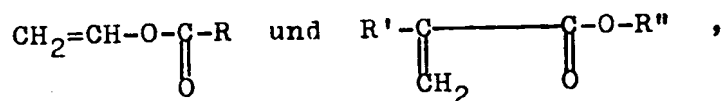
Mit der vorliegenden Erfindung werden also Gemische aus Mischpolymerisaten des Äthylens und äthylenisch-ungesättigten Estern einerseits und Mischpolymerisaten, welche aus Polyäthylenen hoher Dichte, die durch Aufpfropfen von geeigneten, ungesättigten Ring-Carbonsäureanhydrid-Monomeren mit annelliertem Ringsystem modifiziert sind, andererseits verfügbar gemacht, die ein stark verbessertes Klebvermögen an zahlreichen Substraten aufweisen.

Wird das Äthylen-Ester-Mischpolymerisat auf ein Substrat, wie **Aluminium oder Nylon, aufgebracht, so ist die Verklebung weit schwächer als in dem Fall, in dem das Äthylen-Ester-Mischpolymerisat mit dem oben beschriebenen Pfropf-Mischpolymerisat vermischt vorliegt.** Ähnlich ist in dem Fall, in dem das Pfropf-Mischpolymerisat für sich allein verwendet und auf ein Substrat aufgebracht wird, die Verklebung schwächer als bei der Mischung aus dem Äthylen-Ester-Mischpolymerisat und dem

Pfropf-Mischpolymerisat. Es tritt - anders ausgedrückt - ein synergistischer Effekt auf.

Über diesen synergistischen Effekt hinaus ist eine verstärkte Klebfestigkeit zu beobachten, wenn Äthylen-Ester-Mischpolymerisate als Mischharze im Vergleich z.B. zu Polyäthylen-Homopolymerisatharzen verwendet werden. Dieser Effekt wird durch den folgenden Umstand veranschaulicht: Werden die Gewichtsprozentage des Pfropf-Mischpolymerisats konstant gehalten, so liefert dessen Mischung mit einem Äthylen-Ester-Mischpolymerisat eine drastisch bessere Verklebung als in dem Fall, in dem das Mischharz aus einem Polyäthylen-Homopolymerisat besteht.

Unter dem Begriff "Äthylen-Ester-Mischpolymerisate" sollen Mischpolymerisate des Äthylens mit äthylenisch-ungesättigten Monomeren, die eine Estergruppe enthalten, verstanden werden. Die hauptsächlich in Frage kommenden Klassen dieser Monomeren sind die Vinylester, Acrylatester und Methacrylatester. Solche Ester entsprechen den allgemeinen Formeln

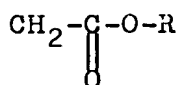


in denen R, R' und R'' organische Reste oder Wasserstoffatome bedeuten.

Unter dem Ausdruck "Polyäthylene hoher Dichte" wie er in dieser Erfindungsbeschreibung für das Rückgrat, auf das aufgefropft wird, verwendet wird, sollen Polymerisate des Äthylens und Mischpolymerisate mit Buten und anderen ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen verstanden werden. Diese Polyäthylene hoher Dichte und Mischpolymerisate werden für gewöhnlich unter Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren hergestellt, und sie werden häufig als Niederdruck- oder Mitteldruck-Polyäthylene bezeichnet, um sie den Polyäthylenen niedriger Dichte

gegenüberzustellen, zu deren Herstellung meistens hohe Drucke und Initiatoren vom Typ der freien Radikale angewendet werden. Solche Polyäthylene hoher Dichte weisen vorzugsweise eine Dichte von etwa 0,930 bis 0,970 auf. Gelegentlich ist es auch vorteilhaft, auf Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Homopolymerisate und Mischpolymerisate aufzupfropfen.

Die bevorzugten Ester stellen die Vinylester dar, in denen R für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht. Geeignete Vertreter dieser Stoffklasse sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-äthylhexanoat, Vinyl Laurat und Vinylstearat. Gleichfalls bevorzugt kommen Acrylatester in Frage, in denen R' ein Wasserstoffatom darstellt und R'' einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet. Als geeignete Vertreter dieser Stoffklasse sind Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat anzuführen. Als weitere Beispiele von bevorzugten Estern sind Methacrylatester zu nennen, in denen R' eine Methylgruppe bedeutet und R'' einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, z.B. Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat. Zu den weiteren empfehlenswerten Estern gehören Alkylitaconate, in denen R' für die Gruppe



steht (wobei R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet) und R'' einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, z.B. Dimethylitaconat, Diäthylitaconat und Dibutylitaconat.

Bevorzugt in Frage kommende Äthylen-Ester-Mischpolymerisate sind Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß in dem Fall, in dem z.B. Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate als Mischharz verwendet werden und die Pfropf-Mischpolymerisatharz-Konzentration der Mischung konstant gehalten wird, die Klebfestigkeit der Gemische zunächst ansteigt, dann ein Maximum durchläuft und danach mit steigendem Vinylacetatgehalt des Mischharzes wieder abfällt.

Einige der Pfropf-Mischpolymerisate sind in den US-PSen 3 873 643 und 3 882 194 beschrieben, die beide auf die Anmelderin der vorliegenden Anmeldung übertragen worden sind.

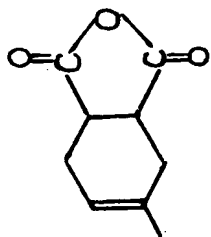
Die Ausdrücke Polyäthylen und Äthylen-Mischpolymerisate, wie sie in dieser Erfindungsbeschreibung für das Rückgrat-Polymere, auf das aufgepfropft wird, verwendet werden, umfassen Polymerisate des Äthylens und Mischpolymerisate mit Propylen, Buten und anderen ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Gelegentlich ist es auch empfehlenswert, auf Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Homopolymerisate und Mischpolymerisate aufzupfropfen.

Die ungesättigten, carbonsäureanhydridgruppen-haltigen Ringverbindungen mit annelliertem Ringsystem, die als Pfropf-Monomere verwendet werden, und die Gemische derselben, stellen Verbindungen dar, die einen oder mehrere acyclische, polycyclische, carbocyclische und bzw. oder heterocyclische Molekülbestandteile - den Anhydridring nicht eingerechnet - enthalten.

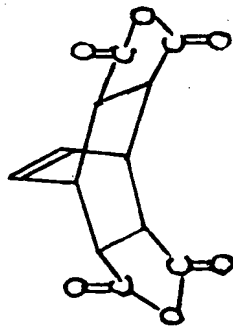
Ein "annellierter Ring" wird in der "International Encyclopedia of Chemical Science", D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey, 1964, definiert als "ein Strukturelement in der

Formel einer chemischen Verbindung, das aus zwei Ringen besteht, die so aneinander gebunden sind, daß sie zwei Atome gemeinsam haben".

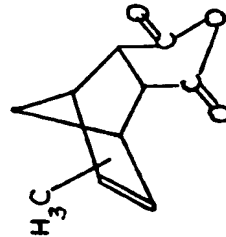
Die Ringe können einfach, überbrückt, carbocyclisch, heterocyclisch, polycyclisch oder komplex sein. Diese Verbindungsklassen werden durch die nachstehenden Strukturformeln wiedergegeben, die nur der Erläuterung dienen und selbstverständlich keinerlei einschränkenden Charakter haben.



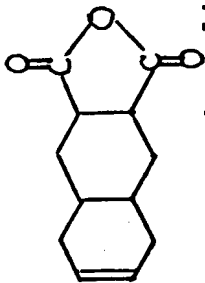
einfach (acyclischer Teil)
4-Methylcyclohex-4-en-1,2-
dicarbonsäureanhydrid
(4-MTHPA)



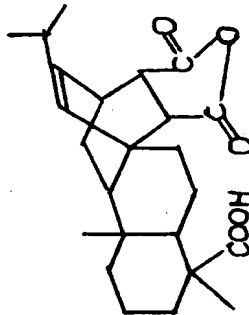
überbrückt, carbocyclisch
und komplex
Bicyclo(2.2.2)oct-7-en-
2,3,5,6-tetracarbonsäure-
2,3,5,6-dianhydrid



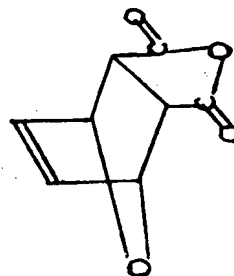
überbrückt, carbocyclisch,
Gemisch von Isomeren
x-Methylbicyclo(2.2.1)hept-5-
en-2,3-dicarbonsäureanhydrid
(XMNA)



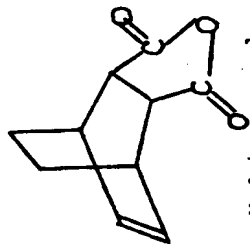
einfach, carbocyclisch
1,2,3,4,5,8,9,10-Octahydro-
naphthalin-2,3-dicarbonsäure-
anhydrid



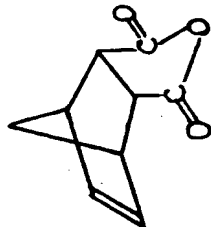
überbrückt, carbocyclisch,
polycyclisch und komplex
Maleo-pimarsäure (M-PA)



heterocyclisch und überbrückt
7-Oxabicyclo(2.2.1)hept-5-en-
2,3-dicarbonsäureanhydrid



überbrückt, carbocyclisch
Bicyclo(2.2.2)oct-5-en-2,3-
dicarbonsäureanhydrid
(BODA)



überbrückt, carbocyclisch
Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2,3-
dicarbonsäureanhydrid
(NBDA)

Bei der Herstellung der Pfropf-Mischpolymerisate ist es häufig erwünscht, mehr als ein Monomeres zu verwenden, um die physikalischen Eigenschaften des fertigen Pfropf-Mischpolymerisats zu regulieren.

Das Verfahren zur Herstellung des Pfropf-Mischpolymerisats der erfindungsgemäßen Gemische besteht im allgemeinen darin, ein Gemisch des Polymeren oder der Polymeren und des aufzupfropfen-
den Monomeren oder der Monomeren in einem Lösungsmittel oder über den Schmelzpunkt des Polyäthylens mit oder ohne einen Initiator zu erhitzen. So erfolgt das Aufpfropfen in Gegenwart von Luft, Hydroperoxiden oder anderen Katalysatoren vom Typ der freien Radikale oder auch ⁱⁿ im wesentlichen völliger Abwesenheit dieser Materialien, wobei das Gemisch auf erhöhten Temperaturen und vorzugsweise unter Einwirkung starker Scherkräfte gehalten wird.

Die entstandenen Pfropf-Mischpolymerisate, wie sie in den erfindungsgemäßen Gemischen verwendet werden, bestehen, wie festgestellt wurde, aus etwa 70 bis 99,999 Gew.% des Polyäthylens und etwa 30 bis 0,001 Gew.% des ungesättigten Ring-Carbonsäureanhydrids mit annelliertem Ringsystem oder dessen Gemischen, und diese Pfropf-Mischpolymerisate lassen sich mit einer Vielzahl von Äthylen-Esterharzen vermischen, um so die Klebmittel der vorliegenden Erfindung zu erzeugen. Der bevorzugte Bereich für den Anhydrid-Gehalt im Pfropf-Mischpolymerisat beträgt etwa 0,001 bis 5 Gew.%.

Zu den in den erfindungsgemäßen Pfropf-Mischpolymerisaten vorhandenen ausgezeichneten Monomeren gehören 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, x-Methyl-norborn-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Norborn-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Maleo-pimarsäure und Bicyclo(2.2.2)-oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische aus den oben genannten Pfropf-Mischpolymerisaten und den Mischpolymerisaten aus Äthylen und äthylenisch-ungesättigten Estern kann jede beliebige Mischvorrichtung oder Mischtechnik angewendet werden. Nur beispielhaft sei erwähnt, daß alle Gemische in einem elektrisch beheizten Brabender-Plasticorder-Mischkopf unter Verwendung eines Schneckenmischers und unter Einhaltung folgender Bedingungen hergestellt wurden: Temperatur 177°C (350°F); Rotorgeschwindigkeit 120 Umdrehungen pro Minute und Mischdauer 5 Minuten nach dem Weichwerden.

Die entstandenen Gemische wurden dann bei 177°C (350°F) zu Filmen von ungefähr 0,152 mm (0,006 inch) Dicke preßgeformt. Die Filme wurden dann in einer hydraulischen Pasadena-Formpresse, die Platten vom Format 20,32 x 20,32 cm (8" x 8") aufwies, auf das zu bewertende Substrat aufgepreßt. Die zu testenden Muster wurden 3 Minuten auf 204°C (400°F) unter einem Druck von $70,3\text{ kg/cm}^2$ (1000 psig) gehalten und danach folgte ein Abschrecken in einer kalten hydraulischen Pasadena-Presse, die unter einem Druck von 281 kg/cm^2 (4000 psig) gehalten wurde. Zwischen Gemisch und Substrat wurden Gleitfolien (slip sheets) angeordnet, um einen Aufreißstreifen für das nachfolgende Testen des Verbundmaterials anzubringen.

Die so erhaltenen Verbundmaterialien wurden für das Testen in Streifen wechselnder Breite von 1,587 mm bis 12,7 mm (1/16 inch bis 1/2 inch) zerschnitten. Der Aufreißstreifen des Testsubstrats wurde an einer festen Unterlage befestigt, und es wurden Gewichte in einer um jeweils 50 g zunehmenden Reihe an den Abreißstreifen des Testfilms gehängt, der einen Abhebewinkel von 180° bildete. Es wurden Versuche unternommen, um einen Winkel von 90° zwischen den Abhebewinkel und dem zu testenden Verbundmaterial aufrechtzuerhalten. Es wurden jeweils die Breite des Teststreifens und die Zahl der Gewichte, die benötigt wurden, um das Verbundmaterial vollständig aufzutrennen, registriert.

Der vorangehend beschriebene T-Abhebetest ähnelt des Test, den Dickert und Mitarbeiter in Tappi, Band 51, No. 6 vom Juni 1968 auf Seite 66A beschrieben haben, abgesehen davon, daß bei dem Tappi-Test Gewichte von 30 g benutzt wurden und ein 1-Minuten-Intervall eingehalten wurde, ehe das nächste Gewicht zusätzlich aufgehängt wurde. Der Bruchpunkt in dem vorliegenden Test ist die tatsächliche Zahl der Gewichte, die auf das Muster gehängt wurden, und es ist nicht die Hälfte des letzten Gewichts abgezogen worden, wie es von Dickert und Mitarbeitern beschrieben wurde.

Die hier beschriebene Prozedur steht auch in einer gewissen Beziehung zu der ASTM-Vorschrift D 1876-72 zur Prüfung der T-Abhebefestigkeit von Klebmitteln, weist jedoch folgende Unterschiede auf:

1. Bei der ASTM-Bestimmungsmethode D 1876-72 wird ein motorgetriebenes Gerät verwendet und die Testplatte ist 30,48 cm (12 inches) lang und 15,24 cm (6 inches) breit. Die ersten 7,62 cm (3 inches) der Länge sind zurückgebogen und bilden eine Biegung von 90°.
2. Die Trenngeschwindigkeit der Klebbindung beträgt 12,7 cm (5 inches) pro Minute.
3. Die Streifenbreite beträgt 2,54 cm (one inch).
4. Die Abhebefestigkeit wird aus der autographischen Kurve für die ersten 12,7 cm des Abhebens nach dem Anfangs-Peak bestimmt.
5. Es wird die durchschnittliche Abhebe-Last in Pfund pro Zollbreite des Musters, die erforderlich ist, um die verklebten Körper zu trennen, registriert.

Beispiel 1

XMNA wird mit einem Äthylen-Homopolymerisatharz hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Ppropf-Mischpolymerisatharz, in das 1,0 Gew.% XMNA eingearbeitet ist und das einen Schmelzindex von 0,8 g/10 Min. aufweist, zu gewinnen. Das Ppropf-Mischpolymerisat wird in wechselnden Mengen mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz vermischt, dessen Schmelzindex 1,0 g/10 Min., dessen Dichte 0,929 g/ccm und dessen Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.% beträgt. Die Gemische und ebenso das Ppropf-Mischpolymerisatharz selbst und das Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz selbst werden auf ihr Haftvermögen an einem Nylon 6-Film getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>Ppropf-Mischpolymerisat im Gemisch (Gew.%)</u>	<u>Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm (1/16")-Streifen)</u>
0	< 1
1	8
5	>11
40	>11
50	8
75	3
90	2
100	< 1

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Klebfähigkeit der Gemische aus dem Ppropf-Mischpolymerisat und dem Äthylen-Ester-Mischpolymerisat besser als die einer jeden Komponente, wenn diese allein getestet wird.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Ppropf-Mischpolymerisatharz wird im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz, Schmelzindex 6,6 g/10 Min. und Dichte 0,917 g/ccm, gemischt. Das gleiche Ppropf-Mischpolymerisatharz wird auch im

3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, gemischt. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>Mischharz-Typ</u>	Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)
Polyäthylen-Homopolymerisat	2
Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat	>11

Wie aus den obenstehenden Zahlenwerten hervorgeht, wird bei Verwendung eines Äthylen-Ester-Mischpolymerisats als Mischharz eine bessere Haftfestigkeit erzielt im Vergleich zu einem analogen Gemisch, das unter Verwendung eines Polyäthylen-Homopolymerisats als Mischharz hergestellt wurde.

Beispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Pfropf-Mischpolymerisat wird im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Methylacrylat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex etwa 2 g/10 Min., Dichte etwa 0,94 g/ccm und Methylacrylatgehalt ungefähr 15 Gew.%, gemischt. Die Haftfestigkeit dieses Gemischs an einem Nylon 6-Film wird in der unten stehenden Tabelle jener des Polyäthylen-Homopolymerisatgemischs, das in Beispiel 2 beschrieben ist, vergleichend gegenübergestellt.

<u>Mischharz-Typ</u>	Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)
Polyäthylen-Homopolymerisat	2
Äthylen-Methylacrylat-Mischpolymerisat	7

Wie aus den vorstehenden Zahlenwerten zu ersehen ist, können Äthylen-Methylacrylat-Mischpolymerisate als Mischharz verwendet werden und sie liefern bessere Ergebnisse im Vergleich zu einem Polyäthylen-Homopolymerisat.

Beispiel 4

Das in Beispiel 1 beschriebene Pfropf-Mischpolymerisat wird im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex ungefähr 6 g/10 Min., Dichte ungefähr 0,931 g/ccm und Äthylacrylatgehalt ungefähr 20 Gew.%, gemischt. In der unten stehenden Tabelle wird die Haftfestigkeit dieses Gemischs an einem Nylon 6-Film jener des in Beispiel 2 beschriebenen Polyäthylen-Homopolymerisatgemischs vergleichend gegenübergestellt:

<u>Mischharz-Typ</u>	<u>Haftfestigkeit an Nylon 6</u>	
	<u>Zahl der Gewichte</u> <u>(1,587 mm-Streifen)</u>	
Polyäthylen-Homopolymerisat	.	2
Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymerisat		5

Wie aus den oben angeführten Zahlenwerten zu ersehen ist, können Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymerisate als Mischharz verwendet werden, und sie liefern bessere Ergebnisse als ein Polyäthylen-Homopolymerisat.

Beispiel 5

XMNA wird mit einem Polyäthylen-Homopolymerisat hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz, in das 1,0 Gew. % XMNA eingearbeitet ist, zu gewinnen. Das vorgenannte Pfropf-Mischpolymerisat wird im 5 Gew.-%-Mengenbereich mit mehreren Harzen vermischt, die einen

Vinylacetatgehalt in verschiedener Höhe aufweisen. Die Gemische werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>Mischharz Vinylacetatgehalt (Gew.%)</u>	<u>Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)</u>
0	2
2,2	>11
4,7	>11
9	>11
18	4
27,6	2

Die vorstehenden Zahlenwerte veranschaulichen, daß die Haftfestigkeit der Gemische, welche das Mischpolymerisat enthalten, auf welches das Ring-Anhydrid mit dem annellierten Ringsystem, das XMNA, aufgepfropft ist, überraschenderweise durch den Vinylacetatgehalt des Mischharzes beeinflußt wird. Es ist zu ersehen, daß ein Harz mit einem Vinylacetatgehalt von unter etwa 18 Gew.% in bemerkenswerter und unerwarteter Weise bezüglich seiner Haftfestigkeit besser ist als ein Harz mit einem Vinylacetatgehalt von 18 Gew.% oder mehr. Der bevorzugte Bereich des Vinylacetatgehalts liegt zwischen etwa 0,1 und 18 Gew.%.

Beispiel 6

XMNA wird zusammen mit Dibutylmaleat (DBM) mit einem Äthylen-Buten-(1)-Mischpolymerisatharz in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein **co-gepfropftes Mischpolymerisatharz** zu gewinnen, in das 1,4 Gew.% XMNA und 1,1 Gew.% DBM eingearbeitet sind und das einen Schmelzindex von 0,64 g/10 Min. aufweist. Das vorstehend beschriebene Pfropf-Mischpolymerisat wird im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz, wie es in Beispiel 2 beschrieben ist, gemischt. Das gleiche Pfropf-Mischpolymerisatharz wird auch im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelz-

index 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, gemischt. Die Gemische werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>Mischharz-Typ</u>	<u>Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)</u>
Polyäthylen-Homopolymerisat	2
Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat	9

Wie aus den obigen Zahlenwerten hervorgeht, weisen Äthylen-Ester-Mischpolymerisate eine technische Überlegenheit gegenüber Polyäthylen-Homopolymerisaten als Mischharze auf, wenn das Pfropf-Mischpolymerisat aus einem alpha-Olefin-Mischpolymerisat des Äthylens besteht, das mit einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid-plus einem Ester-Monomeren gepfropft worden ist.

Beispiel 7

XMNA wird mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz hoher Dichte (HDPE) in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz, in das 1,0 Gew.% XMNA eingearbeitet ist, zu gewinnen. Das vorangehend beschriebene Pfropf-Mischpolymerisatharz wird in wechselnden Mengen mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, gemischt.

Zu Vergleichszwecken wird XMNA mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz niedriger Dichte (LDPE) in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz, in das 1,0 Gew.% XMNA eingearbeitet ist, zu gewinnen. Dieses Pfropf-

Mischpolymerisat wird in wechselnden Mengen mit dem oben beschriebenen Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat gemischt.

Die Gemische und ebenso die Ppropf-Mischpolymerisate selbst sowie das Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz selbst werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

aus HDPE hergestelltes XMNA- Ppropf-Mischpolymerisat (Gew.% im Gemisch)	Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)
0	<1
1	8
3	>11
5	>11
15	>11
25	>11
100	< 1

aus LDPE hergestelltes XMNA- Ppropf-Mischpolymerisat (Gew.% im Gemisch)	Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)
0	<1
1	<1
3	<1
5	<1
15	<1
25	2
100	<1

Wie die Tabelle veranschaulicht, weisen überraschenderweise die Gemische, die das Polyäthylen-Ppropf-Mischpolymerisat hoher Dichte enthalten, ein Klebvermögen an Nylon auf, wohingegen die Gemische, die das Polyäthylen-Ppropf-Mischpolymerisat niedriger Dichte enthalten, diesbezüglich unwirksam sind, obwohl das aufgepfropfte Monomere und der Grad, in dem es in das Ppropf-Mischpolymerisat eingearbeitet ist, äquivalent sind. Diese Beispiele belegen deutlich, daß die Art des Ppropf-Mischpolymerisats sehr spezifisch sein muß, um wirksame klebfähige Gemische zu erzeugen. Nicht nur das Anhydrid muß einem sehr spezifischen Typ

angehören, d.h. ein annelliertes Ringsystem aufweisen, sondern auch das Polyäthylen-Rückgrat muß ein solches hoher Dichte sein.

Beispiel 8

XMNA wird mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz zu gewinnen, in das 1,0 Gew.% XMNA eingearbeitet ist. Das vorangehend beschriebene Pfropf-Mischpolymerisat wird in wechselnden Mengen mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, Schmelzindex 2,0 g/10 Min., Dichte 0,926 g/ccm und Vinylacetatgehalt 2,0 Gew.% gemischt. Die Gemische und ebenso das Pfropf-Mischpolymerisat selbst sowie das Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz selbst werden auf ihr Klebvermögen an einem Nylon 6-Film getestet.

Zu Vergleichszwecken wird Maleinsäureanhydrid mit einem Polyäthylen-Homopolymerisat hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisat zu gewinnen, in das 2,2 Gew.% Maleinsäureanhydrid eingearbeitet sind. Das Maleinsäure^{anhydrid}-Pfropf-Mischpolymerisat wird in wechselnden Mengen mit dem gleichen Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, das oben beschrieben ist, vermischt. Das Gemisch und ebenso das Pfropf-Mischpolymerisat selbst sowie das Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz selbst werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

Maleinsäureanhydrid-Pfropf-
Mischpolymerisat im Gemisch
(Gew.%)

Haftfestigkeit an Nylon 6
Zahl der Gewichte
(1,587 mm-Streifen)

0
1
3
5
10
25
50
100

<1
2
3
3
5
3
1
1

809851/0552

XMNA-Pfropf-Mischpolymerisat im Gemisch (Gew.%)	Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)
0	< 1
1	7
3	> 11
5	> 11
15	> 11
25	> 11
50	> 11
100	7
	< 1

Wie die Tabellen veranschaulichen, ist überraschenderweise das Klebvermögen der Gemische, die das Pfropf-Mischpolymerisat enthalten, bei dem mit dem Ring-Anhydrid mit dem annellierten Ringsystem, dem XMNA, gepfropft wurde, in bemerkenswerter und unerwarteter Weise besser als das der Gemische, die das maleinsäureanhydrid-gepfropfte Mischpolymerisat enthalten. Obwohl von Maleinsäureanhydrid-Pfropf-Mischpolymerisaten berichtet worden ist, daß sie in dieser Beziehung wirksam sind, veranschaulicht jedoch dieses Beispiel deutlich die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Pfropf-Mischpolymerisate, auf die das Ring-Anhydrid mit dem annellierten Ringsystem aufgepfropft worden ist. Unerwarteterweise sind die mit Maleinsäureanhydrid hergestellten Pfropf-Mischpolymerisate nach den in der vorliegenden Erfindung getroffenen Feststellungen nicht wirksam.

Beispiel 9

NBDA, ein Ring-Anhydrid mit annelliertem Ringsystem, wird mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz zu gewinnen, in das 3,3 Gew.% NBDA eingearbeitet sind und das einen Schmelzindex von 0,16 g/10 Min. aufweist. Das Pfropf-Mischpolymerisat wird in wechselnden Mengen mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, vermischt. Die Gemische und ebenso das Pfropf-Mischpoly-

merisatharz selbst sowie das Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz selbst werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>NBDA-Pfropf-Mischpolymerisat</u> <u>(Gew.% im Gemisch)</u>	<u>Haftfestigkeit an Nylon 6</u> <u>Zahl der Gewichte</u> <u>(1,587 mm-Streifen)</u>
0	< 1
5	> 11
25	> 11
50	4
100	< 1

Zu Vergleichszwecken wird Maleinsäureanhydrid mit einem Polyäthylen-Homopolymerisat hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisat zu gewinnen, in das 2,2 Gew.% Maleinsäureanhydrid eingearbeitet sind. Das Maleinsäureanhydrid-Pfropf-Mischpolymerisat wird in wechselnden Mengen mit dem gleichen Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, das in Beispiel 8 beschrieben ist, gemischt. Das Gemisch und ebenso das Pfropf-Mischpolymerisat selbst sowie das Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz selbst werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Die bei diesem Vergleichsversuch erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>Maleinsäureanhydrid-Pfropf-Misch-</u> <u>polymerisat im Gemisch</u> <u>(Gew.%)</u>	<u>Haftfestigkeit an Nylon 6</u> <u>Zahl der Gewichte</u> <u>(1,587 mm-Streifen)</u>
0	< 1
1	2
3	3
5	3
10	5
25	3
50	< 1
100	1

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, ist die Haftfestigkeit der Gemische des Pffropf-Mischpolymerisats, auf welches das Ring-Anhydrid mit dem annellierte Ringsystem aufgepfropft ist, mit einem Äthylen-Ester-Mischpolymerisat besser als diejenige einer jeden Komponente, wenn diese allein getestet wird. Darüberhinaus geht aus dem Vergleich mit einem Pffropf-Mischpolymerisat von Maleinsäureanhydrid auf ein Polyäthylen-Rückgrat hoher Dichte, das in derselben Weise, wie oben angegeben, hergestellt wurde, hervor, daß die Klebfestigkeit des Pffropf-Mischpolymerisats, das unter Verwendung des Ring-Anhydrids mit dem annellierte Ringsystem, d.h. des NBDA, hergestellt worden ist, an Nylon weit besser ist als diejenige des erstgenannten Pffropf-Mischpolymerisats. Es muß als Überraschend bezeichnet werden, daß das unter Verwendung des Ring-Anhydrids mit dem annellierte Ringsystem hergestellte Pffropf-Mischpolymerisat diese Überlegenheit in Bezug auf das Klebvermögen aufweist, da im Schrifttum berichtet wurde, daß Maleinsäureanhydrid-Pffropf-Mischpolymerisate in dieser Beziehung angeblich wirksam sein sollen.

Beispiel 10

Das in Beispiel 1 beschriebene Pffropf-Mischpolymerisatharz wird im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, vermischt. Das Gemisch wird ebenso wie das von der Firma DuPont unter der Bezeichnung "Surlyn 1652" im Handel vertriebene Ionomerenharz auf seine Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Liegt es in der Form, in der es hergestellt wurde, vor, so werden 5 Gewichte benötigt, um einen 1,587 mm (1/16")-Streifen des Ionomerenharzes vom Nylonfilm zu trennen, hingegen vermögen 11 Gewichte nicht einen 1,587 mm-Streifen des Pffropf-Mischpolymerisatgemischs vom Nylonfilm zu trennen. Wird ein Tropfen Wasser auf den Trennpunkt

des Testfilms und des Nylonfilms aufgegeben, so reicht ein Gewicht aus, um den Film des Ionomerenharzes vollständig vom Nylonfilm zu trennen, wohingegen der Film des Pffropf-Mischpolymerisatgemischs vom Nylonfilm mit oder ohne den Tropfen Wasser nicht getrennt werden kann, wenn man 11 Gewichte anwendet. Dies veranschaulicht, daß die Klebbindung, die zwischen dem Ionomerenharz und dem Nylon gebildet worden ist, leicht durch Feuchtigkeit beeinflußt wird, wohingegen die Klebbindung, die zwischen dem Pffropf-Mischpolymerisatgemisch und dem Nylonfilm ausgebildet worden ist, durch die Feuchtigkeit kaum beeinflußt wird.

Beispiel 11

Das in Beispiel 1 beschriebene Pffropf-Mischpolymerisat wird im 5 Gew.-%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, gemischt. Das Gemisch und ebenso das DuPont-Ionomerenharz "Surlyn" werden auf ihre Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. Liegt es in der Form, in der es hergestellt wurde, vor, so werden 5 Gewichte benötigt, um einen 1,587 mm-Streifen des Ionomerenharzes vom Nylon zu trennen. Hingegen vermögen 11 Gewichte nicht, den Film des Pffropf-Mischpolymerisatgemischs vom Nylon 6 abzutrennen. Werden die Filme 24 Stunden lang in ein Isopropanol-Wasser-Gemisch getaucht, so trennt sich das Ionomerenharz ab, wenn ein Gewicht auf den Film gelegt wird, hingegen kann das Pffropf-Mischpolymerisatgemisch im Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat nicht vom Nylon 6 abgetrennt werden. Dies veranschaulicht, daß die Klebbindung, die zwischen dem Pffropf-Mischpolymerisatgemisch und dem Nylon 6 gebildet worden ist, vom Isopropanol-Wasser-Gemisch kaum beeinflußt wird, während die Ionomerenharz-Bindung an Nylon 6 sehr leicht vom Isopropanol-Wasser-Gemisch beeinträchtigt wird.

Beispiel 12

Das in Beispiel 1 beschriebene Pfropf-Mischpolymerisat wird im 5 Gew.%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz, Schmelzindex 1,0 g/10 Min., Dichte 0,929 g/ccm und Vinylacetatgehalt 4,7 Gew.%, gemischt. Das Gemisch wird ebenso wie das Ionomerenharz "Surlyn" von DuPont auf seine Haftfestigkeit an einem Nylon 6-Film getestet. In der Form, in der es hergestellt wurde, sind 5 Gewichte erforderlich, um einen 1,587 mm-Streifen des Ionomerenharzes vom Nylon 6-Film abzuziehen. Hingegen können 11 Gewichte den Film des Pfropf-Mischpolymerisatgemischs nicht vom Nylon 6-Film abheben. Werden die Testfilme 24 Stunden lang in Aceton getränkt, so trennt sich das Ionomerenharz ab, wenn 3 Gewichte an den Film gehängt worden sind, wohingegen die Pfropf-Mischpolymerisatmischung im Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat vom Nylon 6-Film nicht abgetrennt werden kann. Dies belegt, daß die Klebbindung, die zwischen dem Pfropf-Mischpolymerisatgemisch und dem Nylon 6 ausgebildet worden ist, vom Aceton kaum beeinflußt wird, wohingegen die Klebbindung des Ionomerenharzes an Nylon durch das Aceton geschwächt wird.

Beispiel 13

Das in Beispiel 1 beschriebene Pfropf-Mischpolymerisat wird im 3 Gew.%-Mengenbereich in ein Gemisch aus 50 Gew.% eines Polyäthylen-Homopolymerisats, Schmelzindex 6,6 g/10 Min., Dichte 0,917 g/ccm, und 50 Gew.% eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharzes, Schmelzindex 2,8 g/10 Min., Dichte 0,930 g/ccm und Vinylacetatgehalt 8,0 Gew.%, eingemischt. Das vorstehend beschriebene Gemisch wird dann bezüglich seiner Haftfestigkeit an Nylon 6 mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatgemisch, wie es in Beispiel 2 beschrieben ist, verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt:

Mischharz-Typ

Haftfestigkeit an Nylon 6
 Zahl der Gewichte
 (1,587 mm-Streifen)

Polyäthylen-Homopolymerisat
 50:50-Gemisch aus dem
 Polyäthylen-Homopolymerisat
 und dem Äthylen-Vinylacetat-
 Mischpolymerisat

2

7

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, verbessert das Einmischen eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats in ein Polyäthylen-Homopolymerisat niedriger Dichte signifikant die Haftfestigkeit am Nylon.

Beispiel 14

XMNA wird mit einem Polyäthylen-Homopolymerisatharz hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz zu gewinnen, in das 1,0 Gew.% XMNA eingearbeitet ist, dessen Schmelzviskosität $1,5 \times 10^5$ Poisen (η_A) beträgt. Das obige Pfropf-Mischpolymerisat wird im 5 Gew.%-Mengenbereich mit einem Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisatharz gemischt, dessen Schmelzviskosität 7×10^4 Poisen (η_B) beträgt und dessen Vinylacetatgehalt 9,0 Gew.% beträgt, wobei η_A die Scherviskosität des Pfropf-Mischpolymerisats und η_B die Scherviskosität des Mischharzes bedeuten.

Zu Vergleichszwecken wird das oben beschriebene Pfropf-Mischpolymerisatharz hoher Dichte im 5 Gew.%-Mengenbereich mit einem nieder-molekularen Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, Vinylacetatgehalt 10 Gew.% und Schmelzviskosität 5,5 Poisen (η_B), gemischt. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

	Haftfestigkeit an Nylon 6 Zahl der Gewichte (1,587 mm-Streifen)	$\log \frac{\eta_A}{\eta_B}$
XMNA-Pfropf-Mischpolymerisat vermischt mit dem hochmole- kularen Äthylen-Vinylacetat- Mischpolymerisat	>11	<2
XMNA-Pfropf-Mischpolymerisat vermischt mit dem niedermole- kularen Äthylen-Vinylacetat- Mischpolymerisat	0	>2

Dieser Versuch veranschaulicht, daß es zur Erzielung des gewünschten Klebvermögens vorteilhaft ist, wenn das Verhältnis der Schmelzviskosität des Pfropf-Harzes der folgenden Gleichung genügt:

$$\log \frac{\eta_A}{\eta_B} < 2 .$$

Das niedermolekulare Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat genügt nicht der Gleichung

$$\log \frac{\eta_A}{\eta_B} < 2 ,$$

und das hiermit erhaltene Gemisch zeigt keinerlei Klebvermögen; hingegen weist das höhermolekulare Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, welches der oben stehenden Gleichung genügt, ein starkes Klebvermögen auf.

Beispiel 15

XMNA wird mit einem Polyäthylen-Homopolymerisat hoher Dichte in einem Doppelschnecken-Extruder umgesetzt, um ein Pfropf-Mischpolymerisatharz zu gewinnen, in das 1,0 Gew.% XMNA eingearbeitet ist. Das obige Pfropf-Mischpolymerisat wird im 3 Gew.-%-Mengenbereich mit mehreren Harzen gemischt, die einen Vinylacetatgehalt in verschiedener Höhe aufweisen. Die Gemische werden auf ihre Haftfestigkeit an Aluminium getestet. Die erhalte-

nen Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

<u>Mischharz Vinylacetatgehalt (Gew.%)</u>	<u>Haftfestigkeit an Aluminium Zahl der Gewichte (1,597 mm-Streifen)</u>
0	2
2,2	>11
4,7	>11
9	>11
18	5
27,6	2

Die Zahlenwerte belegen, daß das Klebvermögen der Gemische, welche das Pfropf-Mischpolymerisat enthalten, auf welches das Ring-Anhydrid mit dem annellierten Ringsystem, das XMNA, aufgepfropft worden ist, durch den Vinylacetatgehalt des Mischharzes überraschenderweise merklich beeinflusst wird. Es ist zu ersehen, daß das Harz mit einem Vinylacetatgehalt von unter 18 Gew.% in bemerkenswerter und unerwarteter Weise besser in Bezug auf sein Klebvermögen ist als das Harz mit einem Vinylacetatgehalt von über 18 Gew.%.

Alle in dieser Erfindungsbeschreibung angegebenen Teile und Prozentwerte bedeuten Gewichtsteile und Gewichtsprocente.

Die in dieser Erfindungsbeschreibung verwendeten Abkürzungen stehen für folgende chemische Ingredienzien:

BODA	- Bicyclo(2.2.2)oct-5-en-2,3-dicarbon-säureanhydrid
DBM	- Dibutylmaleat
4-MTHPA	- 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbon-säureanhydrid
NBDA	- Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2,3-dicarbon-säureanhydrid
XMNA	- x-Methylbicyclo(2.2.1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid

Es wird darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung nicht auf die hier beschriebenen Ausführungsformen und die angegebenen technischen Einzelheiten beschränkt ist, sondern daß sie auch alle Äquivalente umfaßt, die sich für den Fachmann nach Kenntnis des hier offenbarten allgemeinen erfinderischen Prinzips ohne weiteres ergeben. Der Umfang der Erfindung wird durch die beigefügten Ansprüche bestimmt.

Der Patentanwalt



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)